

10/018367

JL Rec'd PCT/PTO 19 DEC 2001

Notification Concerning Submission
or
Transmittal of Priority Document

日 本 国 特 許 庁

28.06.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 18 AUG 2000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

ESU

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 6月29日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第183676号

出 願 人

Applicant (s):

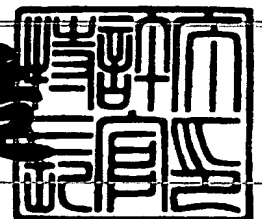
ダイキン工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3060340

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-11476

【提出日】 平成11年 6月29日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C08F214/18

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 斎藤 秀哉

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 樋口 哲也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 小松 聡

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 田中 孝之

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素エラストマーおよび加硫成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレン 1 0 ～ 6 5 モル％、ヘキサフルオロプロピレン 1 5 ～ 4 5 モル％およびビニリデンフルオライド 0 . 1 ～ 4 5 モル％のエラストマー性含フッ素三元共重合体。

【請求項 2】 ビニリデンフルオライドが 5 ～ 4 5 モル％である請求項 1 記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体。

【請求項 3】 ビニリデンフルオライドが 2 0 ～ 4 5 モル％である請求項 1 記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体。

【請求項 4】 エチレンが 3 0 ～ 6 5 モル％である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体。

【請求項 5】 エチレン 2 7 ～ 4 0 モル％、ヘキサフルオロプロピレン 1 6 ～ 2 8 モル％およびビニリデンフルオライド 4 5 モル％を超え 5 8 モル％以下のエラストマー性含フッ素三元共重合体。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体と加硫剤を含む加硫用組成物。

【請求項 7】 加硫促進剤を含む請求項 6 記載の組成物。

【請求項 8】 加硫剤がポリオール系加硫剤である請求項 6 または 7 記載の組成物。

【請求項 9】 請求項 6 ～ 8 のいずれかに記載の加硫用組成物を成形加硫してなる加硫成形体。

【請求項 1 0】 オイルシール部品である請求項 9 記載の加硫成形体。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規なエラストマー性含フッ素三元共重合体（フッ素ゴム）およびそれを用いた加硫用組成物、さらにはオイルシール部品などの加硫成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

ビニリデンフルオライド (VdF) / ヘキサフルオロプロピレン (HFP) 共重合体や VdF / HFP / テトラフルオロエチレン (TFE) 共重合体などの含フッ素エラストマー (フッ素ゴム) はその卓越した耐熱性、耐薬品性、耐油性などの特性から、高温や種々の薬品への曝露など苛酷な使用条件が要求される分野、たとえば自動車産業、航空機産業、半導体産業などの分野で各種の部品の材料として使用されている。

【0003】

こうした分野の中でも、フッ素ゴムの最大の用途は自動車関連機器のシール材やホース材などである。特にエンジンオイルに曝露される部分に使用されるゴム材料には、耐熱性および耐油性はもとよりエンジンオイルに安定剤として添加されているアミン系化合物などへの耐薬品性 (耐アミン性) が要求される。近年の自動車の低燃費化、高出力化の要請から、エンジンオイルにもより一層苛酷な使用条件に耐え得ることが要求されるようになり、添加量は多くなる傾向にあり、前記のような従来型のフッ素ゴムでは対応できなくなっている。

【0004】

そこで、耐アミン性のフッ素ゴムとしてエチレン (E) と HFP とのエラストマー性の共重合体が注目されるようになった。この E / HFP 共重合体は従来のフッ素ゴムと同様な機械的特性をもち、かつ従来のフッ素ゴムに近い耐熱性、耐溶剤性、耐油性を有している。

【0005】

この E / HFP 共重合体を成形体として使用する場合、加硫工程を経なければならないことは、一般のゴムと同じである。加硫系としては各種の方法が知られているが、VdF をユニットとして含む多くのフッ素ゴムの場合、加工性に優れまた得られる成形体が良好な圧縮永久歪性をもつことから、VdF ユニットをキュアサイトとするポリオール加硫系が最もよく採用されている。過酸化物を用いるパーオキサイド加硫系も採用されているが、成形時の金型汚れが大きいため特別な場合に使用されるに止まっている。この他、場合によっては、ジアミンを用

いるポリアミン加硫系も採用される。

【0006】

ところで日本化学会誌、1980年、(1)、112頁によれば、E/HFP共重合体はポリオール加硫ができず、パーオキサイド加硫によらざるを得ないとされている。これは、E/HFP共重合体がポリオール加硫のキュアサイトになり得る求核試薬の攻撃を受けやすい部分（たとえば前記VdFユニット）を実質的にもっていないため、ポリオール加硫ができないからである。一方、この特徴がE/HFP共重合体に優れた耐アミン性を与えているのである。

【0007】

そこで特開平6-248027号公報では、ポリオール加硫可能で耐アミン性をもつエチレン（E）2～25モル%とヘキサフルオロプロピレン（HFP）16～30モル%とビニリデンフルオライド（VdF）47～80モル%からなるポリオール加硫系に配慮し、VdFユニットを多くした三元共重合体を提案している。

【0008】

しかし、本発明者らの研究によって、この三元共重合体はVdFユニットの割合が多すぎるか、またエチレンユニットの割合が少なすぎるため、前記のようなより一層苛酷になった使用条件、特に耐アミン性については充分には対応できていないことが判明した。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、従来のフッ素ゴムに近い耐熱性、耐油性、耐薬品性などを維持しながら、必要かつ十分な耐アミン性を有し、しかもポリオール加硫が可能な含フッ素共重合体を得ることを課題として鋭意研究を重ねた結果、エチレンとヘキサフルオロプロピレンとビニリデンフルオライドを特定の組成で共重合して得られる三元共重合体がエラストマー性を有し、かつ前記の特性を満たすことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、エチレン 10～65 モル%、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) 15～45 モル%およびビニリデンフルオライド (VdF) 0.1～45 モル%のエラストマー性含フッ素三元共重合体に関する。

【0011】

さらに本発明は、エチレン 27～40 モル%、ヘキサフルオロプロピレン 16～28 モル%およびビニリデンフルオライド 45 モル%を超え 58 モル%以下のエラストマー性含フッ素三元共重合体に関する。

【0012】

これらのエラストマー性含フッ素三元共重合体に、加硫剤さらに要すれば加硫促進剤を加えることにより加硫用組成物とすることができる。加硫剤としては、ポリオール系加硫剤であることが好ましい。

【0013】

本発明はまた、この加硫用組成物を成形加硫して得られる、たとえばオイルシールなどの加硫成形体にも関する。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明のエラストマー性含フッ素三元共重合体の一つは、エチレン 10～65 モル%と HFP 15～45 モル%と VdF 0.1～45 モル%からなる。エチレンユニットが多すぎると耐油性が低下し、少なすぎると低温での柔軟性（低温性）がわるくなる。エチレンユニットは 30～65 モル%が好ましい。また HFP ユニットが多すぎると低温性がわるくなり、少なすぎるとエラストマー性が失われ樹脂状となる。VdF ユニットは好ましくは 5～45 モル%、特に好ましくは 20～45 モル%である。VdF ユニットが 5 モル%以下の場合ポリオール加硫のキュアサイトが少なくなりポリオール加硫を単独で行なうことが困難となるが、0.1 モル%以上の場合はパーオキサイド加硫を併用することにより加硫成形が可能である。また VdF ユニットが 5 モル%を超えるとポリオール加硫を単独で行なうことができるが、ポリオール加硫性を高めるには 20 モル%以上とすることが好ましい。一方、45 モル%よりも多くなると耐アミン性が低下していく。

【0015】

耐アミン性を重視しかつ必要十分なポリオール加硫性も与えるには、上記の組成範囲が適切であり、特に耐アミン性とポリオール加硫性のバランスがよい点からエチレン/HFP/VdF（モル%比。以下同様）が20～50/20～40/28～42であるのが好ましい。

【0016】

ただ、耐アミン性を多少犠牲にしてもポリオール加硫性を高め加工性を向上させる場合はVdFユニットの割合を45モル%を超えて導入したエラストマー性含フッ素三元共重合体、すなわちエチレン/HFP/VdFが27～40/16～28/45を超え58以下の新規な共重合体も使用可能である。

【0017】

本発明のエラストマー性含フッ素三元共重合体の製造は、一般的なラジカル重合法により行なうことができる。重合形態は乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合のいずれも採用できるが、工業的に実施が容易で高分子量体を得やすいことから、乳化重合法および懸濁重合法が有利である。

【0018】

ラジカル重合に使用するラジカル重合開始剤としては、たとえば有機または無機の過酸化物、過硫酸塩、アゾ化合物などが使用できる。

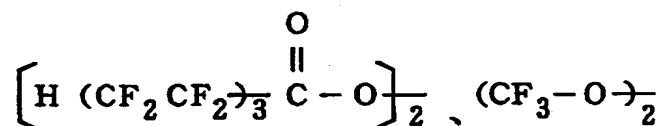
【0019】

有機過酸化物としては、たとえば2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド；イソブチルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、スクシニクアシッドパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド；ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-メトキシブチルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラ

メチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテートなどのパーオキシエステル；

【0020】

【化1】



【0021】

などがあげられる。

【0-0-2-2】

無機過酸化物としては、たとえば過酸化水素があげられる。

【0023】

過硫酸塩としては、たとえば過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどがあげられる。

【0024】

また過酸化物と過硫酸塩の場合、還元剤と組み合わせて使用することも可能である。還元剤としては、たとえば亜硫酸、次亜硫酸、メタ重亜硫酸、亜ニチオン酸、チオ亜硫酸、亜リン酸もしくはヒドロ亜リン酸のナトリウム、カリウムも

しくはアンモニウム塩、または容易に酸化され得る金属化合物、たとえば第1鉄、第1銅および銀の塩などが例示できる。

【0025】

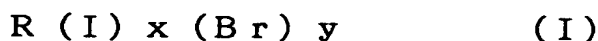
アゾ化合物としては、たとえばシアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、ポリジメチルシロキサンセグメント含有マクロアゾ化合物、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビスイソブチルアミド二水和物、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]などがあげられる。

【0026】

ラジカル重合開始剤はモノマー全量の0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%とする。

【0027】

本発明の製造法における重合法としてヨウ素移動重合法(特開昭53-125491号公報参照)も採用することができる。その場合、一般式(I)：



(式中、Rは炭素数1~16の飽和もしくは不飽和の2価のフルオロ炭化水素基

または2価のクロロフルオロ炭化水素基または炭素数1~3の飽和もしくは不飽和の2価の炭化水素基であり、xおよびyは0、1または2であり、 $x+y=2$ である)で表わされる化合物の存在下に重合するとき、重合速度が大きくなる点で有利である。

【0028】

式(I)の化合物としては、たとえば1, 3-ジヨードパーフルオロプロパン、1, 3-ジヨード-2-クロロパーフルオロプロパン、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロパーフルオロペンタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 8-ジヨードパーフルオロオクタン、1, 12-ジヨードパーフルオロドデカン、1, 16-ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタン、1, 3-ジヨード-n-プロパン、 CF_2Br_2 、 $BrCF_2CF_2Br$ 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 、 $CFC1Br_2$ 、 $BrCF_2CFC1Br$ 、 $CFBrC1CFC1Br$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2Br$ 、 $BrCF_2CFBrOCF_3$ 、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエタン、1-ブロモ-3-ヨードパーフルオロプロパン、1-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブタン、2-ブロモ-3-ヨードパーフルオロブタン、3-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、2-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、ベンゼンの各種置換位置のモノヨードモノブロモ置換体、ジヨードモノブロモ置換体、モノヨードジブロモ置換体、(2-ヨードエチル)および(2-ブロモエチル)置換体などがあげられる。

【0029】

これらの中でも、重合反応性、架橋反応性、入手の容易さなどから、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、ジヨードメタンなどが好ましい。

【0030】

そのほかのヨウ素含有モノマーとして、たとえば特公平5-63482号公報や特開昭62-12734号公報に記載されているパーフルオロ(6, 6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー1-ヘキセン)、パーフルオロ(5-ヨード-3-オキサー1-ペンテン)などのパーフルオロビニルエーテルのヨウ素化物も共重合できる。

【0031】

乳化重合の場合、重合温度は5～150℃、重合時間は0.5～100時間でよい。

【0032】

また、乳化重合の場合、重合生成物を通常、凝析法により分離回収する。この凝析工程では、金属塩を使用するいわゆる塩析のほか、金属の混入を回避したい場合は酸を加えて凝析させてもよい。

【0033】

本発明のエラストマー性の含フッ素三元共重合体は、つぎの物性を有している。

数平均分子量（ポリスチレン換算）：5,000～500,000

重量平均分子量：10,000～1,000,000

ガラス転移温度：-20℃～0℃

【0034】

本発明のエラストマー性の含フッ素三元共重合体の製造の際、他のモノマーをさらに共重合させて4元以上の共重合体とすることもできる。共重合可能なモノマーとしては、たとえばテトラフルオロエチレン（TFE）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）、トリフルオトエチレン、フッ化ビニル、プロピレンなどがあげられ、特に生産性の向上が図れる点からTFE、CTFEが好ましい。これらの他のモノマーの共重合割合は10モル%まで、好ましくは1～5モル%である。

【0035】

本発明はさらに、前記エラストマー性の含フッ素三元共重合体と加硫剤、要すれば加硫促進剤からなる加硫用組成物に関する。

【0036】

加硫剤の配合量は加硫剤の種類および含フッ素三元共重合体の組成（キュアサイトの数など）に応じて従来と同様の範囲内で適宜選定すればよい。通常、共重合体100重量部（以下、「部」という）あたり0.5～5部である。また加硫促進剤についても同じく従来と同様の範囲内で選定すればよく、通常、共重合体100

部あたり 0. 2 ~ 1 0 部である。

【 0 0 3 7 】

本発明の含フッ素三元共重合体は前記のとおり、フッ素ゴムの特性を維持したまま耐アミン性が向上しており、しかも加工上有利なポリオール加硫が可能なエラストマーである。

【 0 0 3 8 】

したがって、本発明の加硫用組成物の加硫法はポリオール加硫法が最も好ましいが、もちろんパーオキサイド加硫法、ポリアミン加硫法も採用できる。

【 0 0 3 9 】

ポリオール加硫法に使用するポリオール加硫剤としては従来よりフッ素ゴムの加硫剤として知られている化合物が使用でき、たとえばポリヒドロキシ化合物、特にポリヒドロキシ芳香族化合物が好ましく使用できる。具体例としては、たとえば 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン (いわゆる「ビスフェノール A」) 、 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) パーフルオロプロパン (いわゆる「ビスフェノール AF」) 、 レゾルシン、 1, 3 - トリヒドロキシベンゼン、 1, 7 - ジヒドロキシナフタレン、 2, 7 - ジヒドロキシナフタレン、 1, 6 - ジヒドロキシナフタレン、 4, 4' - ジヒドロキシジフェニル、 4, 4' - ジヒドロキシスチルベン、 2, 6 - ジヒドロキシアンスラセン、 ヒドロキノン、 カテコール、 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ブタン (いわゆる「ビスフェノール B」) 、 4, 4 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) 吉草酸、 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) テトラフルオロジクロロプロパン、 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルケトン、 トリ (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、 3, 3' , 5, 5' - テトラクロロビスフェノール A、 3, 3' , 5, 5' - テトラブロモビスフェノール A、 またはこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩などがあげられる。ただし、共重合体の凝析を酸を用いて行なった場合は、上記金属塩は使用しないことが好ましい。

【 0 0 4 0 】

ポリオール加硫における加硫促進剤としては、フッ素ゴムのポリオール加硫の

加硫促進剤として知られているオニウム化合物が使用でき、たとえば第4級アンモニウム塩などのアンモニウム化合物、第4級ホスホニウム塩などのホスホニウム化合物のほか、オキシニウム化合物、スルホニウム化合物などがあげられ、特に第4級アンモニウム塩、第4級ホスホニウム塩が好ましい。

【0041】

第4級アンモニウム塩としては、たとえば8-メチル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-メチル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムアイオダイド、8-メチル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムハイドロキサイド、8-メチル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウム-メチルスフエート、8-エチル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムブロミド、8-プロピル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムブロミド、8-ドデシル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-ドデシル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムハイドロキサイド、8-エイコシル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-テトラコシル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-ベンジル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-ベンジル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムハイドロキサイド、8-フェネチル-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-(3-フェニルプロピル)-1, 8-ジアザ-ビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムクロリドなどがあげられる。

【0042】

第4級ホスホニウム塩としては、たとえばテトラブチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、ベンジルトリメチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリブチルホスホニウムクロリドなどがあげられる。

【0043】

ポリオール系加硫剤（たとえばポリヒドロキシ化合物）は、共重合体100部

あたり通常 0.5～5部、好ましくは 1～2部である。また加硫促進剤（たとえばオニウム化合物）は共重合体 100部あたり通常 0.2～10部、好ましくは 0.5～5部である。

【0044】

ポリオール加硫は、従来と同様に行なうことができる。たとえば、本発明の共重合体と加硫剤、要すれば加硫促進剤、さらには適宜混合可能な他の添加剤とをロール練り後金型に入れ加圧して 1 次加硫し、ついで 2 次加硫する方法があげられる。一般に 1 次加硫の条件は、温度 100～200℃で、時間 10～180 分間、圧力 2～10 MPa 程度の範囲から採用され、2 次加硫の条件は温度 150～300℃で、時間 30 分間～30 時間程度の範囲から採用される。

【0045】

本発明の加硫用組成物の特徴の 1 つは、このポリオール加硫が容易に実施できる点にあり、その結果、金型汚れが少なく、得られる加硫成形体は耐熱性に優れ、さらに金属との接着も容易であるなどの優れたゴム加工性や特性を享受できる。

【0046】

前記のように、本発明の加硫用組成物にはポリオール加硫以外のパーオキシサイド加硫法、ポリアミン加硫法も適用できる。

【0047】

パーオキシサイド加硫に用いる過酸化物としては通常、熱や酸化還元系の存在下で容易にパーオキシラジカルを発生する有機系の過酸化物が好ましく使用される。具体例としては、たとえば 1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシサイド、*t*-ブチルクミルパーオキシサイド、ジクミルパーオキシサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、 α , α -ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-*p*-ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）-ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキシサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゼン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ベンゾイル

パーオキシ) -ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどがあげられる。これらの中でもジアルキル系、特に*t*-ブチルパーオキシベンゾエートと2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサンが好ましい。

【0048】

有機過酸化物の使用量は有機過酸化物中の活性な-O-O-結合量、分解温度などを考慮して適宜決定すればよく、通常、共重合体100部あたり0.05～10部、好ましく1.0～5部である。

【0049】

有機過酸化物によるパーオキサイド加硫では、加硫助剤(加硫促進剤)を使用することにより、硬化(加硫)が顕著に促進される。そうした加硫助剤としては従来より使用されているものがあげられ、たとえばトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N,N'-*m*-フェニレンビスマレイミド、ジプロパギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタレートアミド、トリアリルホスフェートなどがあげられ、特にトリアリルイソシアヌレートが好ましい。使用量は、共重合体100部あたり通常、0.1～10部、好ましくは0.5～5部である。

【0050】

パーオキサイド加硫は、従来と同様に行なうことができる。たとえば、本発明の共重合体と加硫剤、要すれば加硫促進剤、さらには適宜混合可能な他の添加剤とをロール練り後金型に入れ加圧して1次加硫し、ついで2次加硫する方法があげられる。一般に1次加硫の条件は、温度100～200℃で、時間5～60分間、圧力2～10MPa程度の範囲から採用され、2次加硫の条件は温度150～300℃で、時間30分間～30時間程度の範囲から採用される。

【0051】

ポリアミン加硫に用いるポリアミン化合物は加硫剤として機能するほか、加硫物の機械的性質(たとえば破断強度など)を改善する。具体例としては、たとえばエチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、アリルアミ

ン、n-アミルアミン、エタノールアミンなどのモノアミン類；エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンなどのジアミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどのポリアミン類があげられ、特に2個以上の末端アミノ基を有するアミン化合物が好ましい。使用量は共重合体100部あたり、通常0.5~10部、好ましくは1~5部である。

【0052】

ポリアミン加硫は、従来と同様に行なうことができる。たとえば、本発明の共重合体と加硫剤、要すれば加硫促進剤、さらには適宜混合可能な他の添加剤とをロール練り後金型に入れ加圧して1次加硫し、ついで2次加硫する方法があげられる。一般に1次加硫の条件は、温度100~200℃で、時間5~120分間、圧力2~10MPa程度の範囲から採用され、2次加硫の条件は温度150~300℃で、時間30分間~30時間程度の範囲から採用される。

【0053】

本発明の加硫成形体は前記のとおり、優れた耐熱性、耐油性、耐アミン性、耐薬品性を有しており、自動車産業、航空機産業、半導体産業における各種部品に使用できる。特に、耐熱性、耐油性、耐アミン性を活かして、オイルシール用の部品、たとえば自動車のエンジンオイル用のホースやオイルシールなどに好適である。そのほかの好適な成形品をつぎに列挙する。

【0054】

一般的適用成形品：

自動車、船舶、航空機などの輸送機関における耐アミン、耐油、耐薬品、耐スチームあるいは耐候用のパッキング、O-リング、ホース、その他のシール材、ダイヤフラム、バルブに、また化学プラントにおける同様のパッキング、O-リング、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ホース、ロール、チューブに、食品プラント機器および食品機器（家庭用品を含む）における同様のパッキング、O-リング、ホース、シール材、ベルト、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブ

に、原子力プラント機器における同様のパッキング、Ｏーリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、チューブに、一般工業部品における同様のパッキング、Ｏーリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブ、マンドレル、電線、フレキシブルジョイント、ベルト、ゴム板、ウェザーストリップ、PPC複写機のロールブレードなどへの用途に好適である。

【0055】

さらに具体的には、以下のような用途を示すことができる。

【0056】

(イ) 自動車関連

①シール用途：

- ・ クランクシャフトシール、
 - ・ ギアボックスシール、
 - ・ パワーピストンパッキン、
 - ・ シリンダーライナーのシール、
 - ・ バルブステムのシール、
 - ・ 自動変速機のフロントポンプシール、
 - ・ リアアクスルピニオンシール、
 - ・ ユニバーサルジョイントのガスケット、
 - ・ スピードメーターのピニオンシール、
 - ・ フートブレーキのピストンカップ、
 - ・ トルク伝達のＯーリング、オイルシール
-
- ・ 排ガス再燃焼装置のシール、
 - ・ ベアリングシール

【0057】

②ホース用途：

- ・ EGRチューブ、
- ・ ツインキャブチューブ

【0058】

③ダイヤフラム用途：

- ・キャブレターのセンサー用ダイヤフラム

【0059】

④その他の用途：

- ・防振ゴム（エンジンマウント、排気部など）、
- ・再燃焼装置用ホース

【0060】

（ロ）化学工業関連

①シール用途：

- ・化学薬品用ポンプ、流動計、配管のシール、
- ・熱交換器のシール、
- ・硫酸製造装置のガラス冷却器パッキング、
- ・農薬散布機、農薬移送ポンプのシール、
- ・ガス配管のシール、
- ・メッキ液用シール、
- ・高温真空乾燥機のパッキン、
- ・製紙用ベルトのコロシール、
- ・燃料電池のシール、
- ・風洞のジョイントシール

【0061】

②ロール用：

- ・耐トリクレン用ロール（繊維染色用）

【0062】

③その他の用途：

- ・耐酸ホース（濃硫酸用）、
- ・ガスクロマトグラフィー、pHメーターのチューブ結合部のパッキン、
- ・塩素ガス移送ホース、
- ・ベンゼン、トルエン貯槽の雨水ドレンホース、
- ・分析機器、理化学機器のシール、チューブ、ダイヤフラム、弁部品

【0063】

(ハ) 一般機器、機械関連

① シール用途：

- ・ 油圧、潤滑機械のシール、
- ・ ベアリングシール、
- ・ 乾式複写機のシール、
- ・ ドライクリーニング機器の窓、その他のシール、
- ・ 六フッ化ウランの濃縮装置のシール、
- ・ サイクロトロンのシール（真空）バルブなど、
- ・ 自動包装機のシール

【0064】

② その他の用途：

- ・ 印刷設備の印刷ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、
- ・ 塗布、塗装設備の塗布ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、
- ・ プリンターのインキチューブ、ロール、ベルト、
- ・ 乾式複写機のベルト、ロール、
- ・ 空気中の亜硫酸ガス、塩素ガス分析用ポンプのダイヤフラム（公害測定器）、
- ・ 印刷機のロール、ベルト、
- ・ 酸洗い用絞りロール

【0065】

(ニ) 航空機関連

- ・ ジェットエンジンバルブステルシール、
- ・ 燃料供給用ホース、ガスケットおよびオーリング、
- ・ ローテータイングシャフトシール、
- ・ 油圧機器のガスケット、
- ・ 防火壁シール

【0066】

(ホ) 船舶関連

- ・ スクリューのプロペラシャフト船尾シール、
- ・ ディーゼルエンジンの吸排気用バルブステムシール、

- ・ バタフライバルブのバルブシール、
- ・ バタフライ弁の軸シール

【0067】

(ヘ) 食品、医薬関連

- ・ プレート式熱交換器のシール、
- ・ 自動販売機の電磁弁シール、
- ・ 薬栓

【0068】

(ト) 電機関連

- ・ 新幹線の絶縁油キャップ、
- ・ 液封型トランスのベンチングシール、
- ・ 油井ケーブルのジャケット

【0069】

さらに、本発明の成形体は、半導体、液晶パネル、プラズマディスプレイパネル、プラズマアドレス液晶パネル、フィールドエミッションディスプレイパネル、太陽電池基板などの製造装置の、たとえばCVD装置、エッチング装置、酸化拡散装置、スパッタリング装置、アッシング装置、イオン注入装置、排気装置などの耐プラズマ性の要求される部位のＯーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイアフラム、ロール、ライニング、コーティング；また、ウェットエッチャー、洗浄装置、薬液配管、ガス配管などの耐薬品性が要求される部位のＯーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイアフラム、ロール；さらにこれらの装置のノンダスト化、メタルフリーの要求される部位のＯーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイアフラム、ロールとしても用いることができる。

【0070】

その他の耐薬品性の要求される部位の具体例としては、半導体、液晶バルブ、プラズマディスプレイパネルなどの製造装置における、レジスト現像液、剥離液、ウエハー洗浄液用のＯーリング、シール材、ホース、チューブ、ポンプのダイアフラム、ウエハー搬送用のロールなどがあげられる。

【0071】

【実施例】

つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0072】

実施例 1

3 リットルの内容積のステンレススチール製オートクレーブに、イオン交換水 1.5 リットル、パーフルオロオクタン酸アンモニウム 150.0 g を仕込み、充分窒素で置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン (HFP) を 500.0 g 仕込み、オートクレーブ内温度を 65℃ に昇温し、ついでエチレン/ビニリデンフルオリド (VdF) 混合ガス (50/50 モル%) をオートクレーブ内の圧力が 30 kg/cm²G になるまで圧入した。電磁式攪拌機で系を攪拌しながら圧力が一定になるまで放置し、ついで過硫酸アンモニウム (APS) 0.5 g 水溶液を窒素ガスで圧入して反応を開始した。反応が進行するにしたがって圧力が低下するので、その圧力低下をエチレン/VdF 混合ガス (50/50 モル%) を加えることにより補い、一定圧力かつ一定温度で 26.6 時間反応させた。また反応終了までに APS を合計 2.5 g 添加した。

【0073】

反応終了後、残存モノマーを大気中に放出し、得られた乳化分散体を凍結凝析し、イオン交換水で洗浄後 100℃ で恒量になるまで乾燥して、エラストマー性の重合生成物を 529 g 得た。

【0074】

この重合生成物を ¹⁹F-NMR、元素分析および GPC といった分析法で共重合組成および分子量を測定したところ、エチレン 38.0 モル%、HFP 24.0 モル% および VdF 38.0 モル% の三元共重合体であり、数平均分子量 (ポリスチレン換算) は 50000、重量平均分子量は 155000 であった。

【0075】

実施例 2

3 リットルの内容積のステンレススチール製オートクレーブに、イオン交換水

1.5 リットル、パーフルオロオクタン酸アンモニウム 150.0 g を仕込み、

充分窒素で置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン (HFP) を 50.0 g 仕込み、オートクレーブ内温度を 65℃ に昇温し、ついでエチレン/ビニリデンフルオライド (VdF) 混合ガス (40/60 モル%) をオートクレーブ内の圧力が 30 kg/cm²G になるまで圧入した。電磁式攪拌機で系を攪拌しながら圧力が一定になるまで放置し、ついで過硫酸アンモニウム (APS) 0.5 g 水溶液を窒素ガスで圧入して反応を開始した。反応が進行するにしたがって圧力が低下するので、その圧力低下をエチレン/VdF 混合ガス (50/50 モル%) を加えることにより補い、一定圧力かつ一定温度で 25.0 時間反応させた。また反応終了までに APS を合計 2.5 g 添加した。

【0076】

反応終了後、残存モノマーを大気中に放出し、得られた乳化分散体を凍結凝析し、イオン交換水で洗浄後 100℃ で恒量になるまで乾燥して、エラストマー性の重合生成物を 550 g 得た。

【0077】

この重合生成物を ¹⁹F-NMR、元素分析および GPC といった分析法で共重合組成および分子量を測定したところ、エチレン 35.0 モル%、HFP 24.0 モル% および VdF 41.0 モル% の三元共重合体であり、数平均分子量 (ポリスチレン換算) は 80000、重量平均分子量は 170000 であった。

【0078】

実施例 3

実施例 1 において、追加したエチレンと VdF の混合ガス組成をエチレン/VdF (60/40 モル%) としたほかは同様にして重合し、回収してエラストマー性の重合生成物を 555 g 得た。

【0079】

この重合体を実施例 1 と同様にして分析したところ、エチレン 44.0 モル%、HFP 26.0 モル% および VdF 30.0 モル% の三元共重合体であり、数平均分子量 (ポリスチレン換算) は 80000、重量平均分子量は 170000 であった。

【0080】

【発明の効果】

本発明によれば、従来のフッ素ゴムに近い耐熱性、耐油性、耐薬品性などを維持しながら、必要かつ十分な耐アミン性を有し、しかもポリオール加硫が可能な含フッ素共重合体を提供でき、たとえばエンジンオイルのオイルシールやホースなどとして好適な加硫成形体を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 自動車のエンジンオイル用のホースやオイルシールに好適でかつ、従来のフッ素ゴムに近い耐熱性、耐油性、耐薬品性などを維持しながら、必要十分な耐アミン性を有し、しかもポリオール加硫が可能な含フッ素共重合体を提供する。

【解決手段】 エチレン 10～65モル%、ヘキサフルオロプロピレン 15～45モル%およびビニリデンフルオライド 0.1～4.5モル%のエラストマー性含フッ素三元共重合体。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
氏 名 ダイキン工業株式会社

日本国特許庁

28.06.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 18 AUG 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

ESU

出願年月日
Date of Application:

2000年 3月27日

出願番号
Application Number:

特願2000-086667

出願人
Applicant(s):

ダイキン工業株式会社

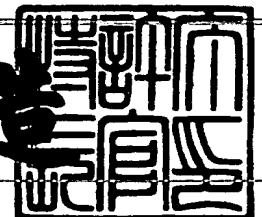
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3060510

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-11929

【提出日】 平成12年 3月27日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 C08F214/18

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 斎藤 秀哉

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 樋口 哲也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 小松 聡

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 田中 孝之

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第183676号

【出願日】 平成11年 6月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素エラストマーおよび加硫成形体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン10～85モル%、ヘキサフルオロプロピレン14.9～50モル%およびビニリデンフルオライド0.1～45モル%のエラストマー性含フッ素三元共重合体。

【請求項2】 エチレン10～65モル%、ヘキサフルオロプロピレン15～45モル%およびビニリデンフルオライド0.1～45モル%の請求項1記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体。

【請求項3】 ビニリデンフルオライドが5～45モル%である請求項1または2記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体。

【請求項4】 ビニリデンフルオライドが20～45モル%である請求項1または2記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体。

【請求項5】 エチレンが30～65モル%である請求項1～4のいずれかに記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体。

【請求項6】 エチレンが65モル%を超え85モル%、ヘキサフルオロプロピレンが14.9～35モル%およびビニリデンフルオライドが0.1～20モル%である請求項1記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体。

【請求項7】 エチレン27～40モル%、ビニリデンフルオライド45モル%を超え58モル%以下およびヘキサフルオロプロピレン28モル%未満の残余からなるエラストマー性含フッ素三元共重合体。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載のエラストマー性含フッ素三元共重合体と加硫剤を含む加硫用組成物。

【請求項9】 加硫促進剤を含む請求項8記載の組成物。

【請求項10】 加硫剤がポリオール系加硫剤である請求項8または9記載の組成物。

【請求項11】 請求項8～10のいずれかに記載の加硫用組成物を成形加硫してなる加硫成形体。

【請求項12】 オイルシール部品である請求項11記載の加硫成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規なエラストマー性含フッ素三元共重合体（フッ素ゴム）およびそれを用いた加硫用組成物、さらにはオイルシール部品などの加硫成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

ビニリデンフルオライド（VdF）／ヘキサフルオロプロピレン（HFP）共重合体やVdF／HFP／テトラフルオロエチレン（TFE）共重合体などの含フッ素エラストマー（フッ素ゴム）はその卓越した耐熱性、耐薬品性、耐油性などの特性から、高温や種々の薬品への曝露など苛酷な使用条件が要求される分野、たとえば自動車産業、航空機産業、半導体産業などの分野で各種の部品の材料として使用されている。

【0003】

こうした分野の中でも、フッ素ゴムの最大の用途は自動車関連機器のシール材やホース材などである。とくにエンジンオイルに曝露される部分に使用されるゴム材料には、耐熱性および耐油性はもとよりエンジンオイルに安定剤として添加されているアミン系化合物などへの耐薬品性（耐アミン性）が要求される。近年の自動車の低燃費化、高出力化の要請から、エンジンオイルにもより一層苛酷な使用条件に耐え得ることが要求されるようになり、添加量は多くなる傾向にあり、前記のような従来型のフッ素ゴムでは対応できなくなっている。

【0004】

そこで、耐アミン性のフッ素ゴムとしてエチレン（E）とHFPとのエラストマー性の共重合体が注目されるようになった。このE／HFP共重合体は従来のフッ素ゴムと同様な機械的特性をもち、かつ従来のフッ素ゴムに近い耐熱性、耐溶剤性、耐油性を有している。

【0005】

E／HFP共重合体からなるフッ素ゴムは、そうした特性を利用してつぎのよ

うな自動車のエンジンやトランスミッション、シャーシなどの各種部品としての効果が期待される。

【0006】

エンジン系統としてはつぎのものが代表的に例示できる。

【0007】

(エンジン本体関連)

ガスケット類：

シリンダーヘッドガスケット、シリンダーヘッドカバーガスケット、オイルパッキン、タイミングベルトカバーガスケットなど

エンジンオイルシール類：

Ｏーリング、パッキンなど

エンジン本体ホース類：

コントロールホースなど

その他：

パワーピストンパッキン、シリンダーライナーのシールなど

(シャフト関連)

クランクシャフトシール、カムシャフトシールなど

(バルブ関連)

バルブステムオイルシールなど

(エンジンオイルクーラー関連)

エンジンオイルクーラーホース、オイルリターンホース、シールガスケットなど

(バキュームポンプ関連)

バキュームポンプオイルホースなど

(燃料ポンプ関連)

燃料ポンプ用オイルシール、燃料ポンプ用ダイヤフラム、燃料ポンプ用バルブなど

(燃料ホース関連)

フィルター（ネック）ホース、燃料供給ホース、燃料リターンホース、ベーパー

(エバポ) ホース、ベント (ブリーザー) ホースなど

(燃料タンク関連)

インタンクホース、フィラーシール、タンクパッキン、インタンクフューエル
ポンプマウントなど

(燃料チューブ関連)

燃料チューブ、燃料チューブのコネクタ用Ｏーリングなど

(燃料噴射装置関連)

インジェクタークッションリング、インジェクターシールリング、インジェク
ターＯーリング、燃料噴射装置用プレッシャーレギュレーターダイヤフラムなど

(キャブレター関連)

ニードルバルブ芯弁、加速ポンプピストンパッキン、フランジガスケット、キ
ャブレター用コントロールホース、キャブレターのセンサー用ダイヤフラムなど

(複合空気制御装置関連)

複合空気制御装置バルブシート、複合空気制御装置用ダイヤフラムなど

(マニホールド関連)

吸気マニホールドパッキン、排気マニホールドパッキンなど

(排気再循環装置関連)

排気再循環装置ダイヤフラム、排気再循環装置コントロールホースなど

(BPT関連)

BPT用ダイヤフラムなど

(アフターバーン装置関連)

アフターバーン防止バルブシートなど

(スロットル関連)

スロットルボディパッキンなど

(ターボチャージャー関連)

供給用ターボオイルホース、リターン用ターボオイルホース、ターボエアーホ
ース、ターボチャージャー用インタークーラーホース、ターボチャージャー用タ
ーピンシャフトシールなど

(その他)

パワーピストンパッキン、シリンダーライナーのシールなど

【0008】

トランスミッション系統ではつぎのものが代表的にあげられる。

【0009】

(トランスミッション関連)

トランスミッション用のベアリングシールやオイルシール、オーリング、パッキンなど、トルクコンバータ用ホースなど

(オートマテックトルクコンバータ(AT)関連)

ミッションオイルシール、ATFオイルシール、AT用のオーリングやパッキン、フロントポンプシールなど

【0010】

またシャーシ系統ではつぎのものが代表的にあげられる。

【0011】

(ステアリング関連)

パワーステアリングオイルホースなど

(ブレーキオイルホース関連)

ブレーキオイル用のホース、オイルシール、オーリング、パッキンなど

(ブレーキ系のマスターバック関連)

マスターバック用の大気弁、真空弁、ダイヤフラムなど

(ブレーキ系のマスターシリンダー関連)

マスターシリンダーのピストンキャップ(ゴムキャップ)など

(キャリパー関連)

キャリパーシールなど

(ブーツ関連)

ブーツなど

【0012】

さらにその他のものとして、たとえばホイールベアリングシール、ギヤボックスオイルシール、ディファレンシャルオイルシール、ピニオンシール、リアークスルピニオンシール、ユニバーサルジョイントのガスケット、スピードメータ

一のピニオンシール、トルク伝達用のＯーリングやオイルシール、ツインキャブチューブなどがあげられる。

【0013】

このE/HFP共重合体を成形体として使用する場合、加硫工程を経なければならぬことは、一般のゴムと同じである。加硫系としては各種の方法が知られているが、VdFをユニットとして含む多くのフッ素ゴムの場合、加工性に優れまた得られる成形体が良好な圧縮永久歪性をもつことから、VdFユニットをキュアサイトとするポリオール加硫系が最もよく採用されている。過酸化物を用いるパーオキサイド加硫系も採用されているが、成形時の金型汚れが大きいとため特別な場合に使用されるに止まっている。この他、場合によっては、ジアミンを用いるポリアミン加硫系も採用される。

【0014】

ところで日本化学会誌、1980年、(1)、112頁によれば、E/HFP共重合体はポリオール加硫ができず、パーオキサイド加硫によらざるを得ないとされている。これは、E/HFP共重合体がポリオール加硫のキュアサイトになり得る求核試薬の攻撃を受けやすい部分（たとえば前記VdFユニット）を実質的にもっていないため、ポリオール加硫ができないからである。一方、この特徴がE/HFP共重合体に優れた耐アミン性を与えているのである。

【0015】

そこで特開平6-248027号公報では、ポリオール加硫可能で耐アミン性をもつエチレン(E) 2~25モル%とヘキサフルオロプロピレン(HFP) 16~30モル%とビニリデンフルオライド(VdF) 47~80モル%からなるポリオール加硫系に配慮し、VdFユニットを多くした三元共重合体を提案している。

【0016】

しかし、本発明者らの研究によって、この三元共重合体はVdFユニットの割合が多すぎるか、またエチレンユニットの割合が少なすぎるため、前記のようにより一層苛酷になった使用条件、とくに耐アミン性については充分には対応できていないことが判明した。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、従来のフッ素ゴムに近い耐熱性、耐油性、耐薬品性などを維持しながら、必要かつ十分な耐アミン性を有し、しかもポリオール加硫が可能な含フッ素共重合体を得ることを課題として鋭意研究を重ねた結果、エチレンとヘキサフルオロプロピレンとビニリデンフルオライドを特定の組成で共重合して得られる三元共重合体がエラストマー性を有し、かつ前記の特性を満たすことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0018】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、エチレン10～85モル%、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）14.9～50モル%およびビニリデンフルオライド（VdF）0.1～45モル%のエラストマー性含フッ素三元共重合体に関する。

【0019】

さらに本発明は、エチレン27～40モル%、ビニリデンフルオライド45モル%を超え58モル%以下およびヘキサフルオロプロピレン28モル%未満の残余からなるエラストマー性含フッ素三元共重合体に関する。

【0020】

これらのエラストマー性含フッ素三元共重合体に、加硫剤さらに要すれば加硫促進剤を加えることにより加硫用組成物とすることができる。加硫剤としては、ポリオール系加硫剤であることが好ましい。

【0021】

本発明はまた、この加硫用組成物を成形加硫して得られる、たとえばオイルシールなどの加硫成形体にも関する。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明のエラストマー性含フッ素三元共重合体の一つは、エチレン10～85モル%とHFP14.9～50モル%とVdF0.1～45モル%、好ましくはエチレン10～65モル%とHFP15～45モル%とVdF0.1～45モル

%からなる。エチレンユニットが多すぎると耐油性が低下し、少なすぎると低温での柔軟性（低温性）がわるくなる。エチレンユニットは10～65モル%、とくに30～65モル%が好ましい。またHFPユニットが多すぎると低温性がわるくなり、少なすぎるとエラストマー性が失われ樹脂状となる。VdFユニットは好ましくは5～45モル%、とくに好ましくは20～45モル%である。VdFユニットが5モル%以下の場合ポリオール加硫のキュアサイトが少なくなりポリオール加硫を単独で行なうことが困難となるが、0.1モル%以上の場合パーオキサイド加硫を併用することにより加硫成形が可能である。またVdFユニットが5モル%を超えるとポリオール加硫を単独で行なうことができるが、ポリオール加硫性を高めるには20モル%以上とすることが好ましい。一方、45モル%よりも多くなると耐アミン性が低下していく。

【0023】

耐アミン性を重視しかつ必要十分なポリオール加硫性も与えるには、上記の組成範囲が適切であり、とくに耐アミン性とポリオール加硫性のバランスがよい点からエチレン/HFP/VdF（モル%比。以下同様）が20～50/20～40/28～42であるのが好ましい。

【0024】

ただ、耐アミン性を多少犠牲にしてもポリオール加硫性を高め加工性を向上させる場合はVdFユニットの割合を45モル%を超えて導入したエラストマー性含フッ素三元共重合体、すなわちエチレン/HFP/VdFが27～40/14.9～28/45を超え58以下の新規な共重合体も使用可能である。

【0025】

また、低温での柔軟性を重視する場合、すなわちエチレンが65モル%を超え85モル%の場合は、HFPユニットが14.9～35モル%でVdFユニットが0.1～20モル%であることが好ましい。

【0026】

本発明のエラストマー性含フッ素三元共重合体の製造は、一般的なラジカル重合法により行なうことができる。重合形態は乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合のいずれも採用できるが、工業的に実施が容易で高分子量体を得やすいこ

とから、乳化重合法および懸濁重合法が有利である。

【0027】

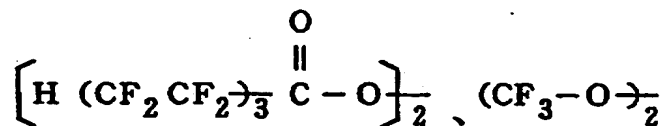
ラジカル重合に使用するラジカル重合開始剤としては、たとえば有機または無機の過酸化物、過硫酸塩、アゾ化合物などが使用できる。

【0028】

有機過酸化物としては、たとえば2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド; イソブチルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、スクシニクアシッドパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド; ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-メトキシブチルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート; 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテートなどのパーオキシエステル;

【0029】

【化1】



【0030】

などがあげられる。

【0031】

無機過酸化物としては、たとえば過酸化水素があげられる。

【0032】

過硫酸塩としては、たとえば過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどがあげられる。

【0033】

また過酸化物と過硫酸塩の場合、還元剤と組み合わせて使用することも可能である。還元剤としては、たとえば亜硫酸、次亜硫酸、メタ重亜硫酸、亜ニチオン酸、チオ亜硫酸、亜リン酸もしくはヒドロ亜リン酸のナトリウム、カリウムもしくはアンモニウム塩、または容易に酸化され得る金属化合物、たとえば第1鉄、第1銅および銀の塩などが例示できる。

【0034】

アゾ化合物としては、たとえばシアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、ポリジメチルシロキサンセグメント含有マクロアゾ化合物、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二

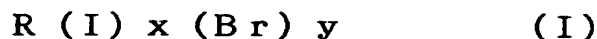
水和物、2, 2'-アゾビス [2- (2-イミダゾリン-2-イル) プロパン]、2, 2'-アゾビス {2-メチル-N- [1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) -2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス {2-メチル-N- [1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) エチル] プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N- (2-ヒドロキシチル) プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビスイソブチルアミド二水和物、2, 2'-アゾビス [2- (ヒドロキシメチル) プロピオニトリル] などがあげられる。

【0035】

ラジカル重合開始剤はモノマー全量の0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%とする。

【0036】

本発明の製造法における重合法としてヨウ素移動重合法 (特開昭53-125491号公報参照) も採用することができる。その場合、一般式 (I) :



(式中、Rは炭素数1~16の飽和もしくは不飽和の2価のフルオロ炭化水素基または2価のクロロフルオロ炭化水素基または炭素数1~3の飽和もしくは不飽和の2価の炭化水素基であり、xおよびyは0.1または2であり、 $x+y=2$ である) で表わされる化合物の存在下に重合するとき、重合速度が大きくなる点で有利である。

【0037】

式 (I) の化合物としては、たとえば1, 3-ジヨードパーフルオロプロパン、1, 3-ジヨード-2-クロロパーフルオロプロパン、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロパーフルオロペンタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 8-ジヨードパーフルオロオクタン、1, 12-ジヨードパーフルオロドデカン、1, 16-ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタン、1, 3-ジヨード-n-プロパン、 CF_2Br_2 、 $BrCF_2CF_2Br$ 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 、 $CFC1Br_2$ 、 $BrCF_2CFC1Br$ 、 $CFBrC1CFC1Br$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2Br$ 、 $BrCF_2CFBrOCF_3$ 、1-ブロモ-2-ヨードパーフ

ルオロエタン、1-ブロモ-3-ヨードパーフルオロプロパン、1-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブタン、2-ブロモ-3-ヨードパーフルオロブタン、3-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、2-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、ベンゼンの各種置換位置のモノヨードモノブロモ置換体、ジヨードモノブロモ置換体、モノヨードジブロモ置換体、(2-ヨードエチル)および(2-ブロモエチル)置換体などがあげられる。

【0038】

これらの中でも、重合反応性、架橋反応性、入手の容易さなどから、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、ジヨードメタンなどが好ましい。

【0039】

そのほかのヨウ素含有モノマーとして、たとえば特公平5-63482号公報や特開昭62-12734号公報に記載されているパーフルオロ(6, 6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン)、パーフルオロ(5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン)などのパーフルオロビニルエーテルのヨウ素化物も共重合できる。

【0040】

乳化重合の場合、重合温度は5~150℃、重合時間は0.5~100時間である。

【0041】

また、乳化重合の場合、重合生成物を通常、凝析法により分離回収する。この凝析工程では、金属塩を使用するいわゆる塩析のほか、金属の混入を回避したい場合は酸を加えて凝析させてもよい。

【0042】

本発明のエラストマー性の含フッ素三元共重合体は、つぎの物性を有している。

数平均分子量(ポリスチレン換算): 5,000~500,000

重量平均分子量: 10,000~1,000,000

ガラス転移温度: -20℃~0℃

【0043】

本発明のエラストマー性の含フッ素三元共重合体の製造の際、他のモノマーをさらに共重合させて4元以上の共重合体とすることもできる。共重合可能なモノマーとしては、たとえばテトラフルオロエチレン（TFE）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）、トリフルオトエチレン、フッ化ビニル、プロピレンなどがあげられ、とくに生産性の向上が図れる点からTFE、CTFEが好ましい。これらの他のモノマーの共重合割合は10モル%まで、好ましくは1～5モル%である。

【0044】

本発明はさらに、前記エラストマー性の含フッ素三元共重合体と加硫剤、要すれば加硫促進剤からなる加硫用組成物に関する。

【0045】

加硫剤の配合量は加硫剤の種類および含フッ素三元共重合体の組成（キュアサイトの数など）に応じて従来と同様の範囲内で適宜選定すればよい。通常、共重合体100重量部（以下、「部」という）あたり0.5～5部である。また加硫促進剤についても同じく従来範囲内で選定すればよく、通常、共重合体100部あたり0.2～10部である。

【0046】

本発明の含フッ素三元共重合体は前記のとおり、フッ素ゴムの特性を維持したまま耐アミン性が向上しており、しかも加工上有利なポリオール加硫が可能なエラストマーである。

【0047】

したがって、本発明の加硫用組成物の加硫法はポリオール加硫法が最も好ましいが、もちろんパーオキサイド加硫法、ポリアミン加硫法も採用できる。

【0048】

ポリオール加硫法に使用するポリオール加硫剤としては従来よりフッ素ゴムの加硫剤として知られている化合物が使用でき、たとえばポリヒドロキシ化合物、とくにポリヒドロキシ芳香族化合物が好ましく使用できる。具体例としては、たとえば2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（いわゆる「ビスフェノールA」）、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）パーフルオロプロパン

(いわゆる「ビスフェノールAF」)、レゾルシン、1, 3-トリヒドロキシベンゼン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシスチルベン、2, 6-ジヒドロキシアンスラセン、ヒドロキノン、カテコール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(いわゆる「ビスフェノールB」)、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)テトラフルオロジクロロプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、トリ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、3, 3', 5, 5'-テトラクロロビスフェノールA、3, 3', 5, 5'-テトラブロモビスフェノールA、またはこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩などがあげられる。ただし、共重合体の凝析を酸を用いて行なった場合は、上記金属塩は使用しないことが好ましい。

【0049】

ポリオール加硫における加硫促進剤としては、フッ素ゴムのポリオール加硫の加硫促進剤として知られているオニウム化合物が使用でき、たとえば第4級アンモニウム塩などのアンモニウム化合物、第4級ホスホニウム塩などのホスホニウム化合物のほか、オキシニウム化合物、スルホニウム化合物などがあげられ、とくに第4級アンモニウム塩、第4級ホスホニウム塩が好ましい。

【0050】

第4級アンモニウム塩としては、たとえば8-メチル-1, 8-ジアザービシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-メチル-1, 8-ジアザービシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムアイオダイド、8-メチル-1, 8-ジアザービシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムハイドロキサイド、8-メチル-1, 8-ジアザービシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムム-メチルスフェート、8-エチル-1, 8-ジアザービシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムブロミド、8-プロピル-1, 8-ジアザービシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムブロミド、8-ドデシル-1, 8-ジアザービシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-ドデシル-1, 8-

ジアザービシクロ [5. 4. 0] - 7-ウンデセニウムハイドロキサイド、8-エイコシル-1, 8-ジアザービシクロ [5. 4. 0] - 7-ウンデセニウムクロリド、8-テトラコシル-1, 8-ジアザービシクロ [5. 4. 0] - 7-ウンデセニウムクロリド、8-ベンジル-1, 8-ジアザービシクロ [5. 4. 0] - 7-ウンデセニウムクロリド、8-ベンジル-1, 8-ジアザービシクロ [5. 4. 0] - 7-ウンデセニウムハイドロキサイド、8-フェネチル-1, 8-ジアザービシクロ [5. 4. 0] - 7-ウンデセニウムクロリド、8-(3-フェニルプロピル)-1, 8-ジアザービシクロ [5. 4. 0] - 7-ウンデセニウムクロリドなどがあげられる。

【0051】

第4級ホスホニウム塩としては、たとえばテトラブチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、ベンジルトリメチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリブチルホスホニウムクロリドなどがあげられる。

【0052】

ポリオール系加硫剤（たとえばポリヒドロキシ化合物）は、共重合体100部あたり通常0.5～5部、好ましくは1～2部である。また加硫促進剤（たとえばオニウム化合物）は共重合体100部あたり通常0.2～10部、好ましくは0.5～5部である。

【0053】

ポリオール加硫は、従来と同様に行なうことができる。たとえば、本発明の共重合体と加硫剤、要すれば加硫促進剤、さらには適宜混合可能な他の添加剤とをロール練り後金型に入れ加圧して1次加硫し、ついで2次加硫する方法があげられる。一般に1次加硫の条件は、温度100～200℃で、時間10～180分間、圧力2～10MPa程度の範囲から採用され、2次加硫の条件は温度150～300℃で、時間30分間～30時間程度の範囲から採用される。

【0054】

本発明の加硫用組成物の特徴の1つは、このポリオール加硫が容易に実施できる点にあり、その結果、金型汚れが少なく、得られる加硫成形体は耐熱性に優れ、さらに金属との接着も容易であるなどの優れたゴム加工性や特性を享受できる

【0055】

前記のように、本発明の加硫用組成物にはポリオール加硫以外のパーオキシサイド加硫法、ポリアミン加硫法も適用できる。

【0056】

パーオキシサイド加硫に用いる過酸化物としては通常、熱や酸化還元系の存在下で容易にパーオキシラジカルを発生する有機系の過酸化物が好ましく使用される。具体例としては、たとえば1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシサイド、ジ-t-ブチルパーオキシサイド、t-ブチルクミルパーオキシサイド、ジクミルパーオキシサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 α , α -ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキシサイド、t-ブチルパーオキシベンゼン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)-ヘキサン、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどがあげられる。これらの中でもジアルキル系、とくにt-ブチルパーオキシベンゾエートと2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンが好ましい。

【0057】

有機過酸化物の使用量は有機過酸化物中の活性な-O-O-結存量、分解温度などを考慮して適宜決定すればよく、通常、共重合体100部あたり0.05～10部、好ましく1.0～5部である。

【0058】

有機過酸化物によるパーオキシサイド加硫では、加硫助剤(加硫促進剤)を使用することにより、硬化(加硫)が顕著に促進される。そうした加硫助剤としては従来より使用されているものがあげられ、たとえばトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジプロパギルテレフタレート、

ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタレートアミド、トリアリルホスフェートなどがあげられ、とくにトリアリルイソシアヌレートが好ましい。使用量は、共重合体100部あたり通常、0.1～10部、好ましくは0.5～5部である。

【0059】

パーオキサイド加硫は、従来と同様に行なうことができる。たとえば、本発明の共重合体と加硫剤、要すれば加硫促進剤、さらには適宜混合可能な他の添加剤とをロール練り後金型に入れ加圧して1次加硫し、ついで2次加硫する方法があげられる。一般に1次加硫の条件は、温度100～200℃で、時間5～60分間、圧力2～10MPa程度の範囲から採用され、2次加硫の条件は温度150～300℃で、時間30分間～30時間程度の範囲から採用される。

【0060】

ポリアミン加硫に用いるポリアミン化合物は加硫剤として機能するほか、加硫物の機械的性質（たとえば破断強度など）を改善する。具体例としては、たとえばエチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、アリルアミン、*n*-アミルアミン、エタノールアミンなどのモノアミン類；エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、3,9-ビス（3-アミノプロピル）-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカンなどのジアミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどのポリアミン類があげられ、とくに2個以上の末端アミノ基を有するアミン化合物が好ましい。使用量は共重合体100部あたり、通常0.5～10部、好ましくは1～5部である。

【0061】

ポリアミン加硫は、従来と同様に行なうことができる。たとえば、本発明の共重合体と加硫剤、要すれば加硫促進剤、さらには適宜混合可能な他の添加剤とをロール練り後金型に入れ加圧して1次加硫し、ついで2次加硫する方法があげられる。一般に1次加硫の条件は、温度100～200℃で、時間5～120分間、圧力2～10MPa程度の範囲から採用され、2次加硫の条件は温度150～

300℃で、時間30分間～30時間程度の範囲から採用される。

【0062】

本発明の加硫成形体は前記のとおり、優れた耐熱性、耐油性、耐アミン性、耐薬品性を有しており、自動車産業、航空機産業、半導体産業における各種部品に使用できる。とくに、耐熱性、耐油性、耐アミン性を活かして、オイルシール用の部品、たとえば自動車のエンジンオイル用のホースやオイルシールなどに好適である。そのほかの好適な成形品をつぎに列挙する。

【0063】

一般的適用成形品：

自動車、船舶、航空機などの輸送機関における耐アミン、耐油、耐薬品、耐スチームあるいは耐候用のパッキング、Ｏーリング、ホース、その他のシール材、ダイヤフラム、バルブに、また化学プラントにおける同様のパッキング、Ｏーリング、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ホース、ロール、チューブに、食品プラント機器および食品機器（家庭用品を含む）における同様のパッキング、Ｏーリング、ホース、シール材、ベルト、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブに、原子力プラント機器における同様のパッキング、Ｏーリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、チューブに、一般工業部品における同様のパッキング、Ｏーリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブ、マンドレル、電線、フレキシブルジョイント、ベルト、ゴム板、ウェザーストリップ、P P C複写機のロールブレードなどへの用途に好適である。

【0064】

さらに具体的には、以下のような用途を示すことができる。

【0065】

(イ) 自動車関連

前記の種々の自動車関連用途に使用できる。より具体的には、

①シール用途：

- ・ クランクシャフトシール、
- ・ ギアボックスシール、
- ・ パワーピストンパッキン、

- ・ シリンダーライナーのシール、
- ・ バルブステムのシール、
- ・ 自動変速機のフロントポンプシール、
- ・ リアアクスルピニオンシール、
- ・ ユニバーサルジョイントのガスケット、
- ・ スピードメーターのピニオンシール、
- ・ フートブレーキのピストンカップ、
- ・ トルク伝達のＯーリング、オイルシール
- ・ 排ガス再燃焼装置のシール、
- ・ ベアリングシール
- ・ ディファレンシャルシール
- ・ ホイールベアリングシール

【0066】

②ホース用途：

- ・ EGRチューブ、
- ・ ツインキャブチューブ

【0067】

③ダイヤフラム用途：

- ・ キャブレターのセンサー用ダイヤフラム

【0068】

④その他の用途：

- ・ 防振ゴム（エンジンマウント、排気部など）、
- ・ 再燃焼装置用ホース

【0069】

（ロ）化学工業関連

①シール用途：

- ・ 化学薬品用ポンプ、流動計、配管のシール、
- ・ 熱交換器のシール、
- ・ 硫酸製造装置のガラス冷却器パッキング、

- ・ 農薬散布機、農薬移送ポンプのシール、
- ・ ガス配管のシール、
- ・ メッキ液用シール、
- ・ 高温真空乾燥機のパッキン、
- ・ 製紙用ベルトのコロシール、
- ・ 燃料電池のシール、
- ・ 風洞のジョイントシール

【0070】

②ロール用：

- ・ 耐トリクレン用ロール（繊維染色用）

【0071】

③その他の用途：

- ・ 耐酸ホース（濃硫酸用）、
- ・ ガスクロマトグラフィー、pHメーターのチューブ結合部のパッキン、
- ・ 塩素ガス移送ホース、
- ・ ベンゼン、トルエン貯槽の雨水ドレンホース、
- ・ 分析機器、理化学機器のシール、チューブ、ダイヤフラム、弁部品

【0072】

（ハ）一般機器、機械関連

①シール用途：

- ・ 油圧、潤滑機械のシール、
- ・ ベアリングシール、
- ・ 乾式複写機のシール、
- ・ ドライクリーニング機器の窓、その他のシール、
- ・ 六フッ化ウランの濃縮装置のシール、
- ・ サイクロトロンのシール（真空）バルブなど、
- ・ 自動包装機のシール

【0073】

②その他の用途：

- ・ 印刷設備の印刷ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、
- ・ 塗布、塗装設備の塗布ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、
- ・ プリンターのインキチューブ、ロール、ベルト、
- ・ 乾式複写機のベルト、ロール、
- ・ 空気中の亜硫酸ガス、塩素ガス分析用ポンプのダイヤフラム（公害測定器）、
- ・ 印刷機のロール、ベルト、
- ・ 酸洗い用絞りロール

【 0 0 7 4 】

（二）航空機関連

- ・ ジェットエンジンバルブステルシール、
- ・ 燃料供給用ホース、ガスケットおよびＯーリング、
- ・ ローテータイングシャフトシール、
- ・ 油圧機器のガスケット、
- ・ 防火壁シール

【 0 0 7 5 】

（ホ）船舶関連

- ・ スクリューのプロペラシャフト船尾シール、
- ・ ディーゼルエンジンの吸排気用バルブシステムシール、
- ・ バタフライバルブのバルブシール、
- ・ バタフライ弁の軸シール

【 0 0 7 6 】

（ヘ）食品、医薬関連

- ・ プレート式熱交換器のシール、
- ・ 自動販売機の電磁弁シール、
- ・ 薬栓

【 0 0 7 7 】

（ト）電機関連

- ・ 新幹線の絶縁油キャップ、
- ・ 液封型トランスのベンチングシール、

・油井ケーブルのジャケット

【0078】

さらに、本発明の成形体は、半導体、液晶パネル、プラズマディスプレイパネル、プラズマアドレス液晶パネル、フィールドエミッションディスプレイパネル、太陽電池基板などの製造装置の、たとえばCVD装置、エッチング装置、酸化拡散装置、スパッタリング装置、アッシング装置、イオン注入装置、排気装置などの耐プラズマ性の要求される部位のOリング、シール材、ホース、チューブ、ダイアフラム、ロール、ライニング、コーティング；また、ウェットエッチャー、洗浄装置、薬液配管、ガス配管などの耐薬品性が要求される部位のOリング、シール材、ホース、チューブ、ダイアフラム、ロール；さらにこれらの装置のノンダスト化、メタルフリーの要求される部位のOリング、シール材、ホース、チューブ、ダイアフラム、ロールとしても用いることができる。

【0079】

その他の耐薬品性の要求される部位の具体例としては、半導体、液晶バルブ、プラズマディスプレイパネルなどの製造装置における、レジスト現像液、剥離液、ウエハー洗浄液用のOリング、シール材、ホース、チューブ、ポンプのダイアフラム、ウエハー搬送用のロールなどがあげられる。

【0080】

【実施例】

つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されものではない。

【0081】

実施例1

3リットルの内容積のステンレススチール製オートクレーブに、イオン交換水1.5リットル、パーフルオロオクタン酸アンモニウム150.0gを仕込み、充分窒素で置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン(HFP)を500.0g仕込み、オートクレーブ内温度を65℃に昇温し、ついでエチレン/ビニリデンフルオリド(VdF)混合ガス(50/50モル%)をオートクレーブ内の圧力が30kg/cm²Gになるまで圧入した。電磁式攪拌機で系を攪拌

しながら圧力が一定になるまで放置し、ついで過硫酸アンモニウム（APS）0.5 g水溶液を窒素ガスで圧入して反応を開始した。反応が進行するにしたがって圧力が低下するので、その圧力低下をエチレン/VdF混合ガス（50/50モル%）を加えることにより補い、一定圧力かつ一定温度で26.6時間反応させた。また反応終了までにAPSを合計2.5 g添加した。

【0082】

反応終了後、残存モノマーを大気中に放出し、得られた乳化分散体を凍結凝析し、イオン交換水で洗浄後100℃で恒量になるまで乾燥して、エラストマー性の重合生成物を529 g得た。

【0083】

この重合生成物を¹⁹F-NMR、元素分析およびGPCといった分析法で共重合組成および分子量を測定したところ、エチレン38.0モル%、HFP24.0モル%およびVdF38.0モル%の三元共重合体であり、数平均分子量（ポリスチレン換算）は50000、重量平均分子量は155000であった。

【0084】

実施例2

3リットルの内容積のステンレススチール製オートクレーブに、イオン交換水1.5リットル、パーフルオロオクタン酸アンモニウム150.0 gを仕込み、充分窒素で置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン（HFP）を500.0 g仕込み、オートクレーブ内温度を65℃に昇温し、ついでエチレン/ビニリデンフルオリド（VdF）混合ガス（40/60モル%）をオートクレーブ内の圧力が30 kg/cm²Gになるまで圧入した。電磁式攪拌機で系を攪拌しながら圧力が一定になるまで放置し、ついで過硫酸アンモニウム（APS）0.5 g水溶液を窒素ガスで圧入して反応を開始した。反応が進行するにしたがって圧力が低下するので、その圧力低下をエチレン/VdF混合ガス（50/50モル%）を加えることにより補い、一定圧力かつ一定温度で25.0時間反応させた。また反応終了までにAPSを合計2.5 g添加した。

【0085】

反応終了後、残存モノマーを大気中に放出し、得られた乳化分散体を凍結凝析

し、イオン交換水で洗浄後100℃で恒量になるまで乾燥して、エラストマー性の重合生成物を550g得た。

【0086】

この重合生成物を¹⁹F-NMR、元素分析およびGPCといった分析法で共重合組成および分子量を測定したところ、エチレン35.0モル%、HFP24.0モル%およびVdF41.0モル%の三元共重合体であり、数平均分子量（ポリスチレン換算）は80000、重量平均分子量は170000であった。

【0087】

実施例3

実施例1において、追加したエチレンとVdFの混合ガス組成をエチレン/VdF（60/40モル%）としたほかは同様にして重合し、回収してエラストマー性の重合生成物を555g得た。

【0088】

この重合体を実施例1と同様にして分析したところ、エチレン44.0モル%、HFP26.0モル%およびVdF30.0モル%の三元共重合体であり、数平均分子量（ポリスチレン換算）は80000、重量平均分子量は170000であった。

【0089】

【発明の効果】

本発明によれば、従来のフッ素ゴムに近い耐熱性、耐油性、耐薬品性などを維持しながら、必要かつ十分な耐アミン性を有し、しかもポリオール加硫が可能な含フッ素共重合体を提供でき、たとえばエンジンオイルのオイルシールやホースなどとして好適な加硫成形体を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 自動車のエンジンオイル用のホースやオイルシールに好適でかつ、従来のフッ素ゴムに近い耐熱性、耐油性、耐薬品性などを維持しながら、必要十分な耐アミン性を有し、しかもポリオール加硫が可能な含フッ素共重合体を提供する。

【解決手段】 エチレン 1 0 ～ 8 5 モル%、ヘキサフルオロプロピレン 1 4 . 9 ～ 5 0 モル%およびビニリデンフルオリド 0 . 1 ～ 4 5 モル%のエラストマー性含フッ素三元共重合体。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
氏 名 ダイキン工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)